

Уржумцев А.Н., Аникин М.С., Тарасов Е.Н.,  
Черепков М.О., Зинин А.В., Титов А.А.

## СОЕДИНЕНИЯ Sm-Fe-Ti КАК НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

*Аннотация.* В работе проведен синтез и термообработка различными методами соединений  $(\text{Sm},\text{M})(\text{Fe},\text{Co})\text{Ti}$ , где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ , со структурой  $\text{ThMn}_{12}$  (1-12). Представлены результаты их термомангнитного фазового анализа, металлографического анализа структуры и измерения удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ). Установлено влияние температуры отжига и скорости остывания на формирование фазы 1-12, и её магнитные свойства. Полученное соединение  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}-\text{Co})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$ , обладающее  $\sigma_s = 112.6 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$  ( $H = 12 \text{ кЭ}$ ) и температурой Кюри ( $T_c$ ) =  $600^\circ\text{C}$ , является потенциальным кандидатом для создания постоянных магнитов (1-12).

*Ключевые слова:* материал для постоянных магнитов, соединения Sm-Fe-Ti, структура  $\text{ThMn}_{12}$ , магнитные свойства, температура Кюри, фазовый анализ.

*Abstract.* Synthesis and heat treatment by various methods of compounds  $(\text{Sm},\text{M})(\text{Fe},\text{Co})\text{Ti}$ , where  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ , with the  $\text{ThMn}_{12}$  structure (1-12) were carried out in the work. The results of their thermomagnetic phase analysis, metallographic analysis of the structure, and measurement of the specific saturation magnetization ( $\sigma_s$ ) are presented. The effect of the annealing temperature and the cooling rate on the formation of phase 1-12, and its magnetic properties was established. The obtained compound  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}-\text{Co})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$  having  $\sigma_s = 112.6 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$  ( $H = 12 \text{ kOe}$ ) and Curie temperature ( $T_c$ ) =  $600^\circ\text{C}$ , is a potential candidate for the creation permanent magnets (1-12).

*Keywords:* material for permanent magnets, Sm-Fe-Ti compounds,  $\text{ThMn}_{12}$  structure, magnetic properties, Curie temperature, phase analysis.

### Введение

Во многих работах сообщается, что трехкомпонентные сплавы на основе  $\text{SmFe}_{(12-x)}\text{T}_x$  ( $T = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{C}$ ) с кристаллической решеткой типа  $\text{ThMn}_{12}$  (1-12) обладают высокой намагниченностью насыщения ( $J_s$ ) и температурой Кюри ( $T_c$ ), и сильным полем магнитокристаллической анизотропии ( $H_a$ ), что является хорошей предпосылкой для создания на их основе постоянных магнитов [1].

Основная проблема синтеза соединений  $\text{SmFe}_{(12-x)}\text{T}_x$  заключается в том, что состав с  $x = 0$ , является нестабильным и на данный момент ни кем не был получен. Поэтому необходимо введение стабилизирующей добавки ( $T$ ), которая стабилизирует решетку, но при этом снижает удельную намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) соединения. В связи с чем, одной из основных задач в разработке магнитотвердых материалов на основе данного

класса соединений является снижении количества стабилизирующего элемента в сплаве.

Анализируя фазовую диаграмму системы Sm-Fe-Ti, видно, что фаза  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$  формируется перетектически при 1300 °С из расплава с кристаллами  $\alpha\text{-Fe}$ , что обычно сопровождается выпадением нескольких фаз. При 1000 °С состав  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$  варьируется от  $\text{SmFe}_{11.3}\text{Ti}_{0.7}$  до  $\text{SmFe}_{10.9}\text{Ti}_{1.1}$  находясь в равновесии с  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Ti})_9$  и  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Ti})_{17}$ , которые так же ферромагнитны. В твёрдом состоянии  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$  в основном окружен ферромагнитными фазами  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  и  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Ti})_2$ . В дополнении была обнаружена неферромагнитная фаза  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Ti})_{11}$  со стехиометрическим составом  $\text{SmFe}_{9.5}\text{Ti}_{1.5}$  [1, 2].

В работе [2] при исследовании соединений на основе  $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$  и  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$  со структурой 1-12 обнаружено, что стехиометрические составы  $(\text{Nd}_{0.7},\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.75},\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}_x$  ( $x = 0.6\text{--}1.3$ ) и  $(\text{Sm},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co})_{11.0\text{--}11.5}\text{Ti}_{1.0\text{--}0.5}$  являются потенциально пригодными для создания постоянных магнитов. Они обладают  $J_s = 1.67 \text{ Т}$  и  $H_a = 50\text{--}65 \text{ кЭ}$  при комнатной температуре и температурами Кюри  $\geq 840 \text{ К}$ .

В работе [3] при синтезе соединений на типа  $(\text{Sm},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$  с 8 % титана, стабилизированная структура  $\text{ThMn}_{12}$  была получена методом быстрой закалки, а появление фаз  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$  подавлялось отжигом в течении 4 часов при 1373 К. Рентгенограммы отожженных образцов показали, что сплавы с содержанием титана - $\text{Ti}_{1.0}$  практически не содержат фаз  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ , но сплав, где титан - $\text{Ti}_{0.5}$ , имеет четкий пик интенсивности в угловом диапазоне  $2\theta = 44.6^\circ$  ( $\text{Cu K}\alpha$ ), который соответствует фазам  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ . На сплав с добавлением циркония пик интенсивности в данной угловой области менее выражен, что свидетельствует о том, что замещение 20 % самария на цирконий приводит к стабилизации фазы 1-12 в данном соединении. Значение спонтанной намагниченности, учитывая вклад в намагниченность ( $J_s$ ) от фаз  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ , получено в пределах 1.5 Т.

В работах [1, 3, 4] при измерении температуры Кюри соединений типа  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ , обнаружено, что  $T_c$  данных соединений варьируется в пределах от 620 К до 880 К в зависимости от состава. Для сравнения, температура Кюри Nd-Fe-B равна 586 К. Для сплавов  $(\text{Sm},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co})_{11.0\text{--}11.5}\text{Ti}_{1.0\text{--}0.5}$  значения  $J_s$  и  $H_a$  при температуре 473К превосходит таковые для Nd-Fe-B.

Несмотря на высокую намагниченность насыщения ( $J_s$ ), температуру Кюри ( $T_c$ ) и поле магнитокристаллической анизотропии ( $H_a$ ) соединений типа  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ , величина их коэрцитивной силы ( $H_c$ ) до сих пор очень далека от

теоретического предела ( $\geq 50$  кЭ). Для спеченных магнитов сообщается значение  $H_c = 1.8$  кЭ, для образцов полученных механическим легированием  $H_c = 4.4$  кЭ, а быстрой закалкой – 3.9 кЭ и 5.8 кЭ. Причины большого расхождения между теоретическим значением  $H_c$  и достигнутым экспериментальным значением, предположительно кроются не только в наличии примесных фаз, но и в том, что природа  $H_c$  данной системы не до конца понятна и требует детального изучения [1, 5].

Суммируя, можно сделать вывод, что с точки зрения создания постоянных магнитов со структурой  $\text{ThMn}_{12}$ , достаточно перспективными являются соединения на основе  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ . При этом, во всех упомянутых выше работах данные соединения изучались в быстрозакаленном состоянии. В связи с чем, в данной работе, поставлена задача исследование влияния легирующих элементов и условий термообработки на структуру и магнитные свойства соединения на основе  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$  в массивном состоянии.

### **Образцы и методика эксперимента**

Образцы следующих составов: серия № 1  $\text{SmFe}_{(12-x)}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.5$  и  $1$ ), серия № 2  $(\text{Sm}_{0.8}\text{M}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Sm}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ), серия № 3  $(\text{Sm}_{(1-x)}\text{Zr}_x)(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{(11.2+x)}\text{Ti}_{(0.8-x)}$  ( $x = 0.05 - 0.25$ ), были синтезированы методом дугового плавления в атмосфере гелия с добавлением избытка Sm в 20 весовых %.

Каждый образец перед термообработкой запаивался в индивидуальную, откаченную до  $P = 10^{-3}$  ат., кварцевую ампулу. Гомогенизирующий отжиг образцов систем № 1 и № 2 при  $850^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Каждый образец системы № 3 был расколот на две части, каждая из которых так же помещалась в ампулу. Гомогенизирующий отжиг данных образцов проходил при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение 8 часов, после чего одна часть образцов подвергалась закалке в воду, а другая медленно остывала до комнатной температуры в печи.

Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости образцов проводились в переменном магнитном поле напряженностью 50 Э. В диапазоне температур от 25 до  $800^\circ\text{C}$ . Измерение петель гистерезиса проводилось на вибромагнитометре ВМ-114 при комнатной температуре в полях до 12 кЭ.

Металлографический анализ проводился на микроскопе МИМ-7. Для выявления микроструктуры и примесных фаз, образцы после полировки подвергались травлению в течение 10 секунд в 3% растворе азотной кислоты.

## Результаты и обсуждение

### *Предыстория*

Первые попытки гомогенизирующего отжига соединений серий №1 и №2 были проведены без кварцевых ампул в откаченной ( $10^{-6}$  атм.) или заполненной аргоном (1 атм.) вакуумной печи при 850 °С, в результате чего, образцы теряли в массе примерно 15-20 %, что соответствует массовой доле самария ( $\approx 20$  масс. %) в них. По результатам взвешивания и измерения петель гистерезиса данные образцы были забракованы. После чего, первые две серии были синтезированы заново, и отжиги проводились уже в кварцевых ампулах. И представленные ниже результаты получены только на образцах, проходивших термообработку в ампулах.

### *Серии №1 и №2*

Результаты термоманитного фазового анализа гомогенизированных образцов серий №1 и №2 (Рисунок 1) показали, что на образцах:  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ ,  $\text{SmFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$  и  $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$  имеется несколько фаз. Самый низкотемпературный магнитный фазовый переход, соответствует температуре Кюри ( $T_c$ ) основной фазы со структурой  $\text{ThMn}_{12}$ . Фаза с температурой перехода  $780 \pm 5$  °С соответствует примеси  $\alpha\text{-Fe}$ . В отличие от описанных выше соединений, в  $(\text{Sm}_{0.8}\text{M}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ , где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ , отсутствует фаза с температурой перехода  $780 \pm 5$  °С. Следовательно, замещение 20 % самария на Zr и Hf предотвращает выпадение  $\alpha\text{-Fe}$ .

Сравнение значений удельной намагниченности ( $\sigma_s$ ) сплавов серий №1 и №2 до и после гомогенизирующего отжига (Рисунок 2А) демонстрируют прирост  $\sigma_s$  для составов  $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ ,  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ . Предположительно, в данных соединениях при гомогенизации в результате перетектической реакции из 3d-подрешетки помимо  $\alpha\text{-Fe}$  начинают выпадать кристаллы Co. Частичное замещение самария на гафний, кроме предотвращения выпадения кристаллов  $\alpha\text{-Fe}$ , уменьшает количество выпавших кристаллов кобальта. Аналогичное замещение самария на цирконий практически полностью предотвращает выпадение Co.

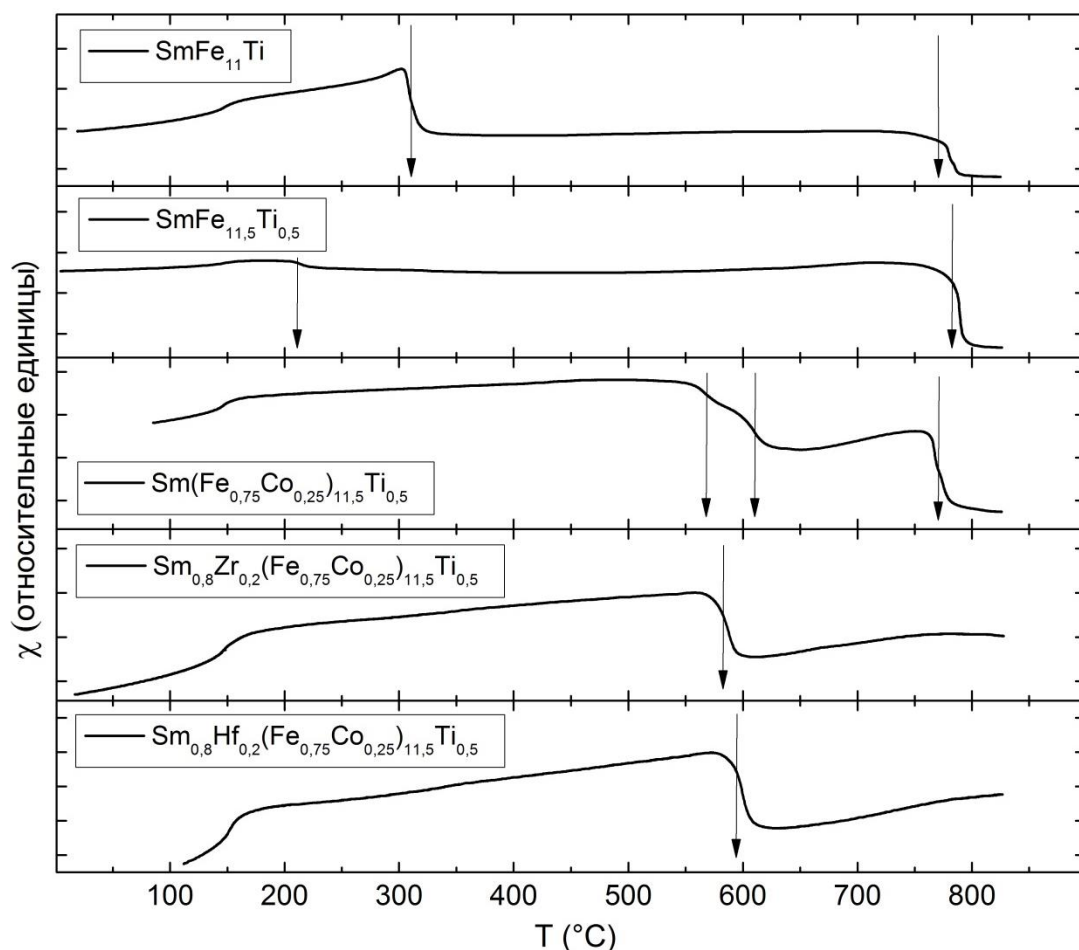


Рисунок 1 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  гомогенизированных образцов серий №1 и №2

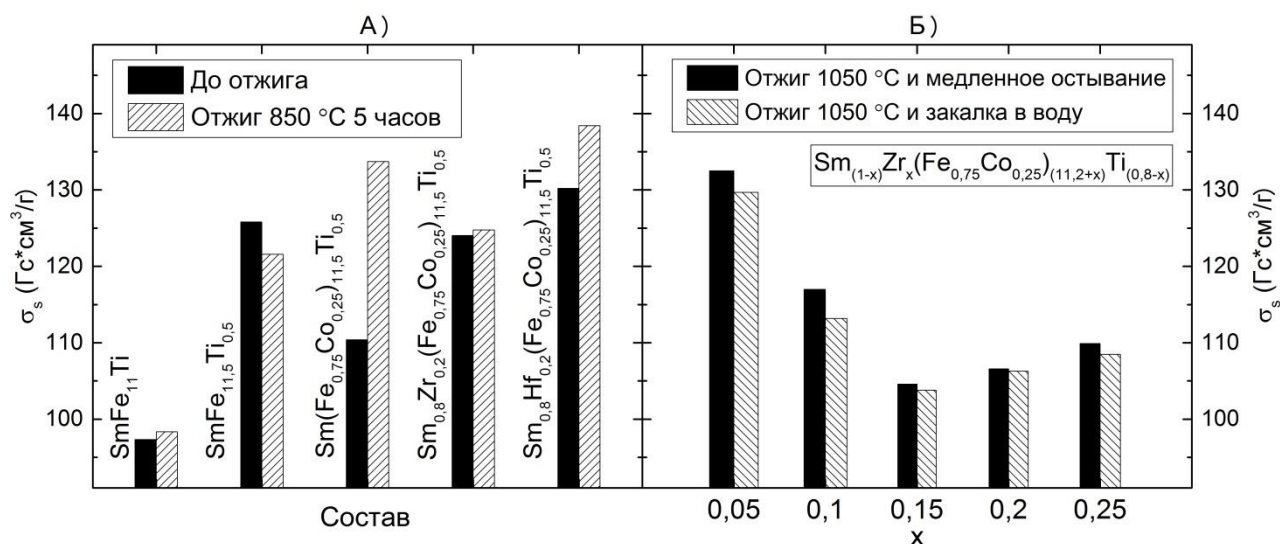


Рисунок 2 – А) Зависимости удельной намагниченности  $\sigma_s$  в магнитном поле  $H = 12$  кЭ образцов серий №1 и №2, до и после гомогенизирующего отжига.

Б) Концентрационные зависимости удельной намагниченности  $\sigma_s$  в магнитном поле  $H = 12$  кЭ образцов серии №3 в зависимости от способа гомогенизации

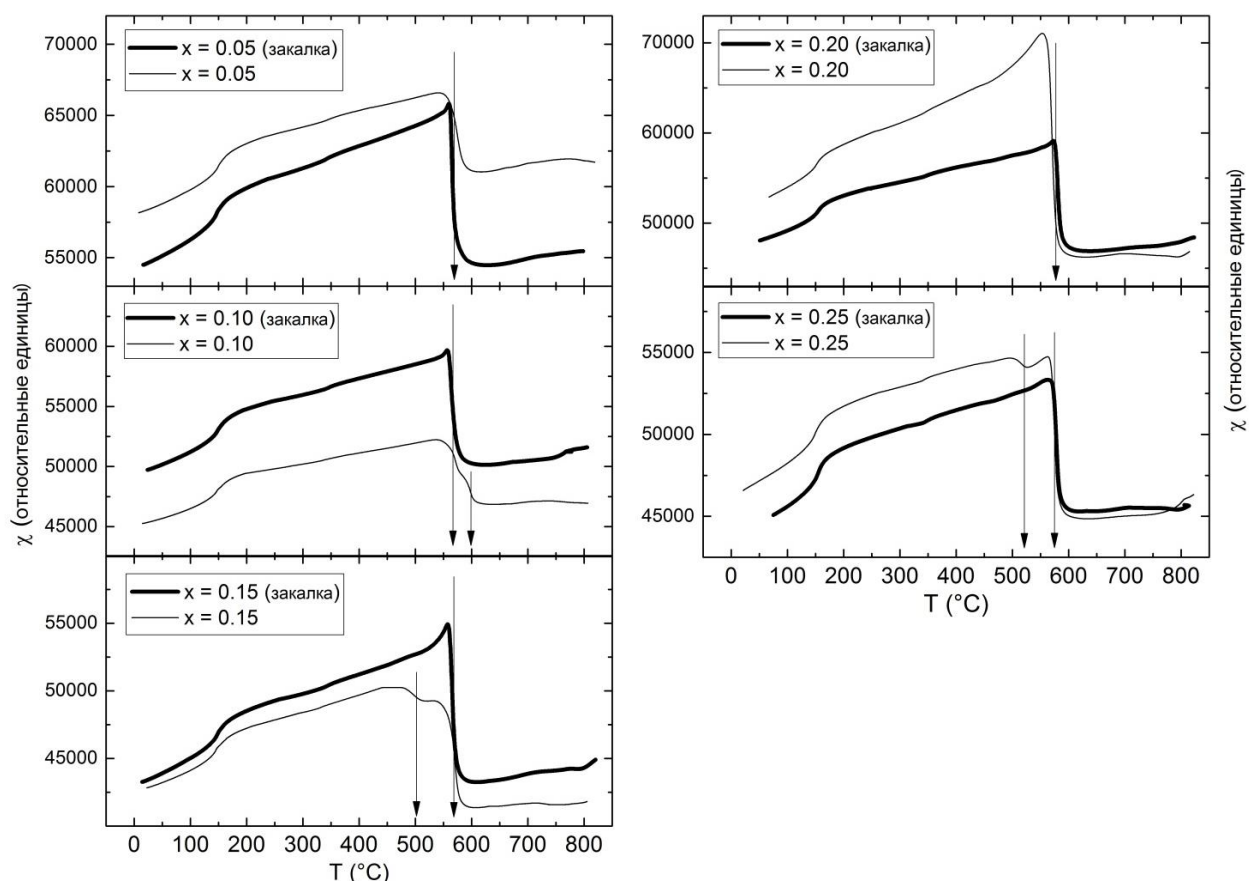


Рисунок 3 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости гомогенизированных образцов серии №3. Жирная линия – образцы после закалки. Тонкая линия – образцы после медленно остывания

### Серия №3

Результаты терромагнитного фазового анализа гомогенизированных образцов серии №3 ( $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Zr}_x$ )( $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ ) $_{(11.2+x)}$  $\text{Ti}_{(0.8-x)}$  (Рисунок 3) показали, что во всей серии отсутствует вклад от фазы  $\alpha\text{-Fe}$  в магнитную восприимчивость. На зависимости  $\chi(T)$  медленно остывших образцах наблюдается вклады от магнитных фаз с  $T_c$  близкой к основной фазе (1-12), в то время как закалка предотвращает выпадение фаз с близкой  $T_c$ .

На Рисунке 4 представлены результаты металлографического анализа образцов соединения ( $\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$ )( $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ ) $_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$  после гомогенизирующего отжига при медленном остывании (Рисунки 4А и 4В) и после закалки в воду (Рисунки 4Б и 4Г). На Рисунке 4А видны 2 крупных белых пятна, эти пятна являются включениями примесных фаз, в то время как на Рисунке 4Б отсутствуют видимые примеси. На Рисунках 4В и 4Г видна матрица из темных тонких линий предположительно являющаяся межзеренной границей. Как видно из сравнения данных Рисунков, размер зерна медленно охлажденного образца в несколько раз превосходит таковой для закаленного образца.



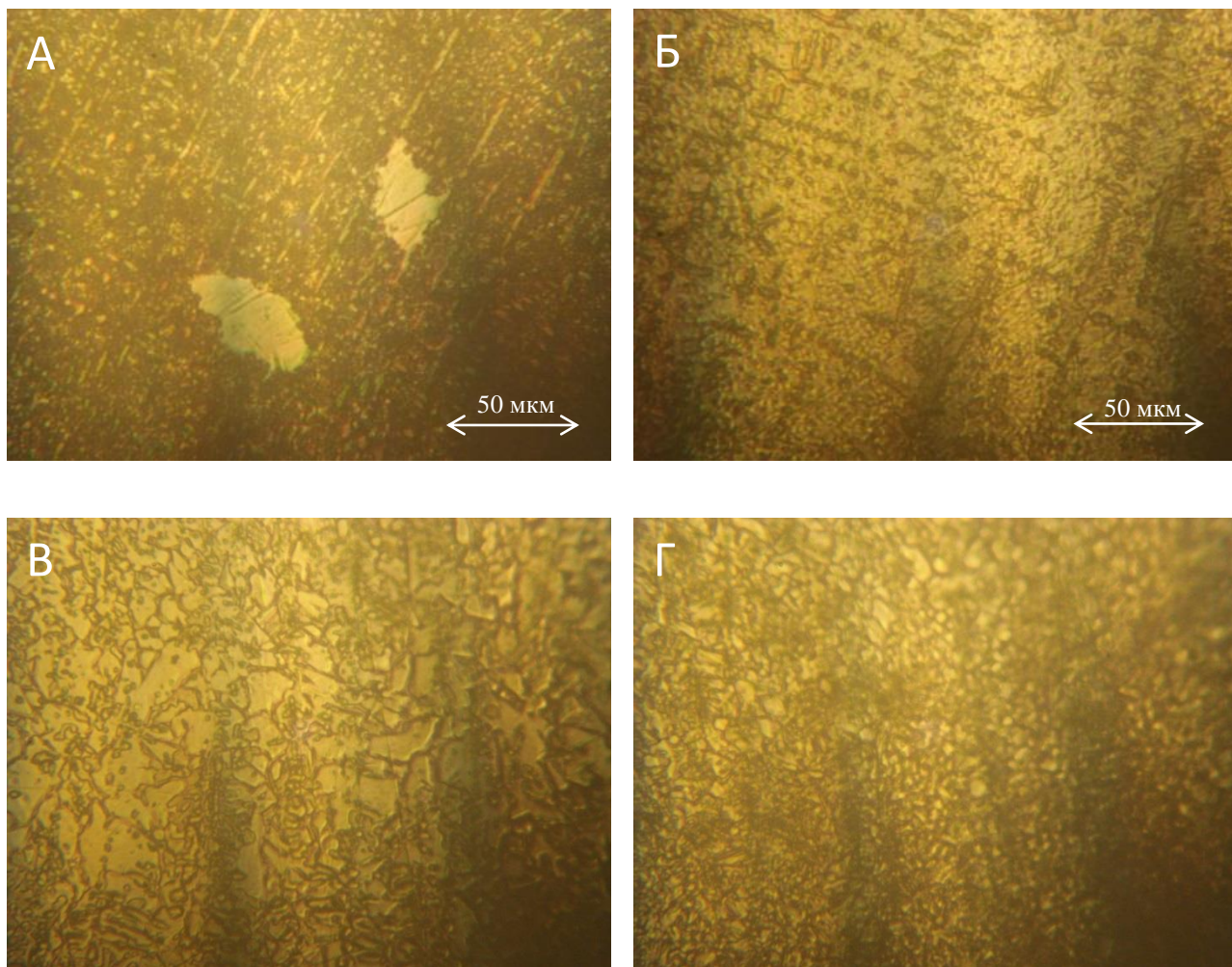


Рисунок 4 – Микрофотографии гомогенизированных образцов соединения  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$ . А и В) после медленного остывания. Б) и Г) – после закалки в воду

Сравнение значений удельной намагниченности ( $\sigma_s$ ) гомогенизированных сплавов серий №3 после медленного остывания и закалки в воду представлено на Рисунке 2Б. Намагниченность медленно остывших образцов выше, чем у закаленных образцов, что косвенно свидетельствует о наличии примесных фаз с большой намагниченностью, например, чистого кобальта.

### Закключение

По результатам работы установлено следующее влияние состава и условий термообработки на структуру и магнитные свойства литых соединений  $(\text{Sm},\text{M})(\text{Fe},\text{Co})\text{Ti}$ , где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ , со структурой  $\text{ThMn}_{12}$ :

- замещение части Fe на Co увеличивает температуру Кюри соединений (1-12) на 300 °C;
- замещение 20 % самария на Zr или Hf предотвращает выпадение  $\alpha\text{-Fe}$ ;

- частичное замещение Sm на Zr практически полностью предотвращает выпадение в процессе перетектической реакции кристаллов Co;
- закалка снижает долю примесных фаз, которые находятся в равновесии с фазой 1-12 при температурах ниже 1000 °C;

Удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) наиболее однородного поликристаллического образца  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe-Co})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$  составила 112.6 Гс\*см<sup>3</sup>/Г в магнитном поле 12 кЭ.

### **Благодарность**

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 3.6121.2017/8.9

### ***Библиографический список***

1. Phase relations in the system Sm – Fe – Ti and the consequences for the production of permanent magnets / B. Reinsch [et al.] // IEEE Transactions on magnetic. – 1992. – Vol. 28, I. 5. – Pt. 2 : International magnetism conf (INTERMAG 92) – magnetic recording heads : inductive thin film and laminated (ST LOUIS, APR 13–16 1992). – P. 2832–2834.
2. (Sm,Zr)(Fe,Co)<sub>11.0-11.5</sub>Ti<sub>1.0-0.5</sub> compounds as new permanent magnet materials / T. Kuno [et al.] // AIP advances. – 2016. – Vol. 6, I. 2. – P. 025221.
3. The stability of newly developed (R,Zr)(Fe,Co)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> alloys for permanent magnets / K. Kobayashi [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2016. – Vol. 694. – P. 914–920.
4. Saito T. Magnetic properties of Sm–Fe–Ti nanocomposite magnets with a ThMn<sub>12</sub> structure / T. Saito, H. Miyoshi, D. Nishio-Hamane // Journal of alloys and compounds. – 2012. – Vol. 519. – P. 144–148.
5. Hütten A. Coercivity mechanism in SmFeTi rare-earth magnets / A. Hütten, G. Thomas // Journal of applied physics. – 1991. – Vol. 70, I. 10, pt. 2 : 5th joint magnetism and magnetic materials - interm conf (Pittsburgh, JUN 18–21 1991). – P. 6113–6115.